

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: **1020030022831 A**(43)Date of publication of application: **17.03.2003**(21)Application number: **1020030006507**

(71)Applicant:

**JUNG, KI SUCK
KWON, JONG HO
PARK, SEONG SOO**(22)Date of filing: **03.02.2003**

(72)Inventor:

**JUNG, HYEON SEOK
JUNG, KI SUCK
KWON, JONG HO
PARK, SEONG SOO
SHIN, JUN SIK**

(51)Int. Cl.

C07F 15/00**(54) PROCESS FOR SYNTHESIS OF METALLIC AND NONMETALLIC PHTHALOCYANINE IN THE ABSENCE OF SOLVENT USING MICROWAVE ENERGY****(57) Abstract:**

PURPOSE: A process for synthesis of metallic and nonmetallic phthalocyanine in the absence of solvent using microwave energy is provided, thereby high purity metallic and nonmetallic phthalocyanine can be synthesized in higher yield without solvent recovering process and purifying process.

CONSTITUTION: The process for synthesis of metallic and nonmetallic phthalocyanine in the absence of solvent using microwave energy comprises the steps of: mixing anhydrous phthalic acid, phthalimide, 1,3-diimino isoindoline, 1,2-dicyanobenzene or non-metallic phthalocyanine, urea or nitrogen, and metal chloride, alkyl metal or alkoxy metal as a metal source using a catalyst; and heating the mixture to 130 to 250deg. C for 0.25 to 15 hours using microwave energy to synthesize metallic and nonmetallic phthalocyanine, wherein the catalyst is selected from ammonium molybdate, DBU, or DBN; the metal and non-metal are copper, iron, nickel, cobalt, manganese, aluminum, palladium, tin, lead, titanium, rubidium, terbium, cerium, lanthanum, zinc or hydrogen; and the output of the microwave energy is 100W to 20KW.

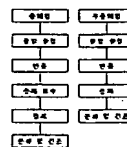
&copy; KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20030203)

Notification date of refusal decision ()

Final disposal of an application (application)



Date of final disposal of an application ()

Patent registration number ()

Date of registration ()

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent ()

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

Date of extinction of right ()

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl. 7
C07F 15/00

(11) 공개번호 특2003-0022831
(43) 공개일자 2003년03월17일

(21) 출원번호 10-2003-0006507
(22) 출원일자 2003년02월03일

(71) 출원인 권중호
울산광역시 남구 옥동 삼익맨션 102동 603호
정기석
부산광역시 남구 대연1동 871-18 대동빌라4차 102호
박성수
부산광역시 남구 용호동 176-30 LG메트로시티 129-302

(72) 발명자 권중호
울산광역시 남구 옥동 삼익맨션 102동 603호
정기석
부산광역시 남구 대연1동 871-18 대동빌라4차 102호
박성수
부산광역시 남구 용호동 176-30 LG메트로시티 129-302
신준식
부산광역시부산진구당감4동731-92/4
정현석
부산광역시해운대구우1동경동아파트101동303호

심사청구 : 있음

(54) 마이크로파 에너지를 이용한 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 무용매 합성법

요약

본 발명은 무용매하에서 마이크로파 에너지를 이용한 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 합성에 관한 것으로 마이크로파를 이용하여 무용매하에서 프탈로시아닌 화합물을 제조하면, 기존의 불필요한 용매 회수 및 정제 공정이 없으므로 반응의 효율성이 증가하여 기존의 재래식 열원을 사용하는 용매 합성법에 비해 고순도의 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 고수율로 합성할 수 있다. 또한, 균일하고 작은 입자들을 가지므로 후처리 가공 공정을 줄일 수 있어 공업적으로 매우 유리하다.

대표도

도 2

색인어

무용매, 마이크로파, 금속 프탈로시아닌, 무금속 프탈로시아닌, 청정 공정

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 구조식.

도 2는 용매 및 무용매 합성법의 실험 순서도.

도 3은 마이크로파 무용매 합성 장치.

도 4는 재래식 용매 및 마이크로파 무용매에서 160~230℃, 2시간 동안 합성된 동프탈로시아닌의 XRD 그래프.

도 5는 재래식 용매 및 마이크로파 무용매하에서 170℃, 2시간 동안 합성된 동프탈로시아닌의 주사형 전자 현미경 사진.

표 1은 재래식 용매 및 마이크로파 무용매에서 160~230℃, 2시간 동안 합성된 동프탈로시아닌의 수율 및 순도.

표 2는 재래식 용매 및 마이크로파 무용매에서 160~230℃, 2시간 동안 합성된 동프탈로시아닌의 입경 및 입도 분포.

표 3은 마이크로파 무용매에서 200℃, 2시간 동안 반응시켰을 때, 고수율의 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 합성 가능성 조사.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 마이크로파 에너지를 이용한 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 무용매 합성에 관한 것이다.

프탈로시아닌은 특별한 화학 구조 때문에 뛰어난 안정성과 광학적·전기적 성질을 나타낸다. 프탈로시아닌은 염료, 안료, 화학 센서, 전자 착색 디스플레이, 광전압 셀, 복사체, 광디스크, 촉매, 비선형 광학 등과 같은 분야에 널리 응용되고 있다.

일반적으로 금속 및 무금속 프탈로시아닌은 무수프탈산, 프탈이미드, 1,3-다이미노아이소인돌린, 1,2-디시아노벤젠을 출발 물질로 하여 요소 또는 질소, 금속염 및 반응 촉매와 함께 불활성 용매 중에서 180℃ 이상의 고온에서 반응하여 얻어진다.

프탈로시아닌의 구조식은 도 1에 나타내었는데, M은 구리, 철, 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄, 팔라듐, 주석, 납, 티타늄, 루비듐, 티비움, 세리움, 란타넘, 아연, 또는 수소와 같은 금속 또는 무금속을 나타낸다.

마이크로파는 0.01~1m의 파장을 가진 전자기파이며, 금속 가열, 선택적 가열 및 부피 발열 등의 특성을 가지고 있다. 마이크로파 합성 및 분해 반응에서 합성 및 분해가 촉진되는 것은 마이크로파의 열적 효과 (열전달 및 촉매의 활성화 현상), 화학적 효과 (분극화 현상) 및 기계적 효과 (교반 현상)에 기인되거나 마이크로파의 향상된 물질 확산 효과에 기인된다고 보고되고 있다.

재래식 열원을 사용한 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 무용매 합성법은 불필요한 용매의 사용을 줄임으로서 반응의 효율성을 높일 수 있고 친환경적인 반응이 가능하여 많은 연구가 진행되었으나, 반응기 내부에 균일한 열전달과 반응물의 균일한 혼합이 어려워서 상업적으로는 거의 이용되지 않는다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해소하기 위해 기존의 재래식 열원을 사용한 용매 합성법 대신 마이크로파 에너지를 이용하여 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 무용매하에서 제조함으로써 향상된 제조 공정과 물성을 가지는 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 무용매 합성법을 제공한다. (도 2참조)

즉 불필요한 용매의 사용을 줄임으로서 환경 친화적인 고순도의 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 고수율 합성이 가능하고, 균일한 입자 크기 및 좁은 입도 분포를 가지므로 후처리 가공 공정의 단축이 가능하여 공업적으로 매우 유리하다.

발명의 구성 및 작용

이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 마이크로파 에너지를 열원으로 사용하여 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 무용매하에서 제조하였다.

출발 물질로는 무수프탈산 (또는 프탈이미드, 1,3-다이미노아이소인돌린, 1,2-디사아노벤젠, 무금속 프탈로시아닌), 요소 또는 질소, 금속염으로 염화금속, 알킬금속 또는 알콕시금속을 그대로 사용하였다. 반응 촉매로는 암모늄 폴리브레이트, DBU, 또는 DBN을 사용하였다.

마이크로파 무용매 합성 장치로는 주파수 2.45GHz, 출력 700W의 마크네톨론을 가진 합성 장치를 직접 제작하여 사용하였다. 마이크로파 용기 내의 마이크로파장을 균일하게 하기 위하여 mode stirrer를 설치하였고, 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위하여 스테인레스강으로 마이크로파 차폐된 K형 열전대 및 PID 방식 온도제어기를 설치하였다. 반응물의 열 효율을 높이기 위하여 분리용 삼구 Pyrex 용기를 유리 섬유로 단열 시킨 후, 마이크로파 용기의 중앙에 놓이도록 하였다. 또한, 마이크로파 용기의 상단면에 지름이 1cm 정도인 구멍을 세 개를 뚫어서 열전대, 응축기 및 교반봉을 설치하였고, 삽입 부분은 테프론으로 밀폐하였다. (도 3참조)

마이크로파 무용매 합성 장치에서 반응물을 균일하게 교반하면서 약 2~20℃/분의 승온 속도로 120℃까지 가열시켰고, 120℃이상에서는 약 0.25~10℃/분의 승온 속도로 130~250℃까지 가열시켰다. 반응물을 주어진 온도에서 0.25~10시간 동안 균일하게 교반하면서 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 합성하였다. 합성이 끝난 후, 미반응물을 제거하기 위하여 3% 황산 수용액 중에 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 넣고 85℃, 1시간 동안 산처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 후, 1% 수산화나트륨 수용액 중에 산처리된 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 85℃, 1시간 동안 알칼리처리시키고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 다음, 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다.

표 1은 마이크로파 무용매 합성법으로 160~230℃에서 2시간 동안 반응시켰을 때, 동프탈로시아닌의 반응 수율 및 순도를 나타낸다. 마이크로파 무용매 합성된 동프탈로시아닌의 수율 및 순도는 기존의 재래식 용매 합성법과 비교해 거의 동일하였다.

[표 1]

온도 (°C)	재래식 용매법		마이크로파 무용매법	
	수율 (%)	순도 (%)	수율 (%)	순도 (%)
160	55.34	90	69.29	93
170	80.28	95	73.45	95
180	83.18	95	75.60	96
190	81.32	95	76.58	96
200	81.29	96	81.25	97
210	-	-	81.81	97
220	-	-	82.27	97
230	-	-	81.35	97

도 4는 마이크로파 무용매 합성법으로 160~230°C에서 2시간 동안 반응시켰을 때, 동프탈로시아닌의 XRD (X-ray diffraction) 그래프를 나타낸다. 마이크로파 무용매 합성된 동프탈로시아닌의 피크는 기존의 용매 합성법과 비교해 거의 동일하였다.

도 5는 마이크로파 무용매 합성법으로 170°C에서 2시간 동안 반응시켰을 때, 동프탈로시아닌의 주사형 전자 현미경 사진을 나타낸다. 마이크로파 무용매 합성된 동프탈로시아닌의 결정형은 침상형인 기존의 용매 합성법과 비교해 거의 타원형에 가까운 결정형을 나타내었다.

표 2는 마이크로파 무용매 합성법으로 160~230°C에서 2시간 동안 반응시켰을 때, 동프탈로시아닌의 입경 및 입도 분포를 나타낸다. 마이크로파 무용매 합성된 동프탈로시아닌의 입경은 기존의 용매 합성법과 비교해 균일하고 좁은 분포를 나타내었다.

[표 2]

Method	재래식 용매법 (°C)					마이크로파 무용매법 (°C)							
	160	170	180	190	200	160	170	180	190	200	210	220	230
mv (μm)	25.8	11.6	25.7	10.8	17.9	1.7	2.1	2.3	2.9	2.5	2.5	2.2	2.6
SD (μm)	25.30	10.6	25.1	8.2	10.2	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
d10 (μm)	0.7	0.8	0.9	0.7	0.8	0.5	0.9	0.9	0.9	0.6	0.9	0.7	0.9
d50 (μm)	4.0	3.4	6.5	3.4	3.6	1.6	2.1	2.2	2.9	2.5	2.2	2.1	2.2
d90 (μm)	87.3	37.6	72.6	30.2	38.8	6.8	4.6	5.8	10.8	11.1	7.2	7.0	13.7

주) mv = Mean Value, SD = Standard Deviation

표 3은 마이크로파 무용매 합성법으로 180°C에서 2시간 동안 반응시켰을 때, 고수율의 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 합성 가능성을 나타낸다. 마이크로파 무용매 합성된 금속 및 무금속 프탈로시아닌들은 고수율의 합성이 가능하였다.

[표 3]

금속	Cu	Ti	Fe	Co	Al	Mn	Sn	Ni	H
합성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎

주) ◎ : 고수율, ○ : 비교적 고수율

이하에서 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명하면 다음과 같으나 본 발명이 이들 예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

마이크로파 에너지를 사용하여 무수프탈산 42g, 요소 49g, 염화구리 7g, 암모늄 몰리브데이트 0.1g을 무용매하에서 130~250℃, 0.25~15시간 동안 반응물을 균일하게 교반시켜 동프탈로시아닌을 합성하였다. 합성이 끝난 후, 동프탈로시아닌을 3% 황산 수용액 중에 넣고 85℃, 1시간 동안 산처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 후, 1% 수산화나트륨 수용액 중에 산처리된 동프탈로시아닌을 85℃, 1시간 동안 알칼리처리시키고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 다음, 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다.

실시예 2

마이크로파 에너지를 사용하여 1,3-디이미노아이소인돌린 36.3g, 티타늄부톡사이드 21.3g을 무용매하에서 130~250℃, 0.25~15시간 동안 반응물을 균일하게 교반시켜 티타늄 옥시드 프탈로시아닌을 합성하였다. 합성이 끝난 후, 티타늄 옥시드 프탈로시아닌을 3% 황산 수용액 중에 넣고 85℃, 1시간 동안 산처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 후, 1% 수산화나트륨 수용액 중에 산처리된 티타늄 옥시드 프탈로시아닌을 85℃, 1시간 동안 알칼리처리시키고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 다음, 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다.

실시예 3

마이크로파 에너지를 사용하여 1,2-디시아노벤젠 21.4g, DBU 25.4g을 무용매하에서 130~250℃, 0.25~15시간 동안 반응물을 균일하게 교반시켜 무금속 프탈로시아닌을 합성하였다. 합성이 끝난 후, 무금속 프탈로시아닌을 3% 황산 수용액 중에 넣고 85℃, 1시간 동안 산처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 후, 1% 수산화나트륨 수용액 중에 산처리된 무금속 프탈로시아닌을 85℃, 1시간 동안 알칼리처리시키고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 다음, 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다.

실시예 4

마이크로파 에너지를 사용하여 무수프탈산 24.7g, 요소 10g, 염화구리, 염화티타늄, 염화철, 염화코발트, 염화알루미늄, 염화망간, 염화주석, 염화니켈을 무용매하에서 130~250℃, 0.25~15시간 동안 반응물을 균일하게 교반시켜 금속 프탈로시아닌을 합성하였다. 합성이 끝난 후, 금속 프탈로시아닌을 3% 황산 수용액 중에 넣고 85℃, 1시간 동안 산처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 후, 1% 수산화나트륨 수용액 중에 산처리된 금속 프탈로시아닌을 85℃, 1시간 동안 알칼리처리시키고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 다음, 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다.

비교예 1

실시예 1에서 용매하에서 재래식 열원을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

비교예 2

실시예 2에서 용매하에서 재래식 열원을 사용한 것 외에는 실시예 2과 동일하게 실시하였다.

비교예 3

실시예 3에서 용매하에서 재래식 열원을 사용한 것 외에는 실시예 3과 동일하게 실시하였다.

발명의 효과

이상에서 상술한 바와같이 본 발명은, 마이크로파 에너지를 이용하여 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 무용매하에서 합성함으로써 기존의 불필요한 용매 회수 및 정제 공정이 없으므로 반응의 효율성이 증가하여 기존의 재래식 열원을 사용하는 용매 합성법에 비해 고순도의 금속 및 무금속 프탈로시아닌을 고수율로 합성할 수 있다. 또한, 균일한 입자 크기 및 좁은 입도 분포를 가지므로 후처리 공정의 단축 등 공업적으로 매우 유리하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

마이크로파 에너지를 이용한 금속 및 무금속 프탈로시아닌의 무용매 합성법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 금속 및 무금속을 구리, 철, 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄, 팔라듐, 주석, 납, 티타늄, 루비듐, 터비움, 세리움, 란타넘, 아연, 또는 수소로 하는 합성법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 출발 물질로서 무수프탈산, 프탈이미드, 1,3-디이미노아이소인돌린, 1,2-디시아노벤젠 또는 무금속 프탈로시아닌, 요소 또는 질소, 금속원으로 염화금속 또는 알킬금속, 반응 촉매로서 암모늄 폴리브레이트, DBU, 또는 DBN을 사용하는 합성법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 합성 시간을 0.25~15시간으로 하는 합성법.

청구항 5.

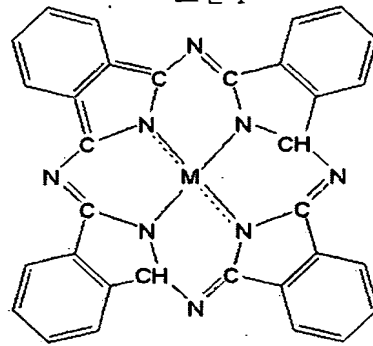
제 1항에 있어서, 합성 온도를 130~250℃으로 하는 합성법.

청구항 6.

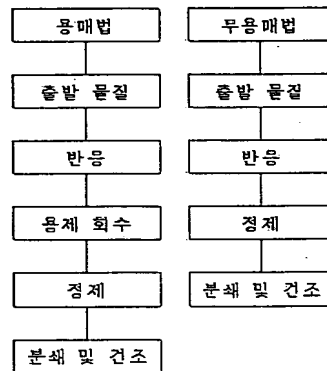
제 1항에 있어서, 마이크로파의 출력이 100W~20KW로 하는 합성법.

도면

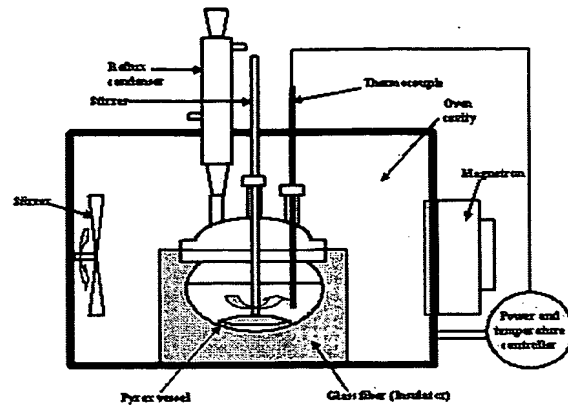
도면 1



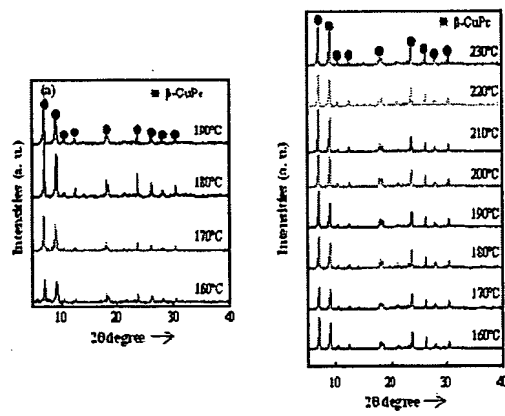
도면 2



도면 3



도면 4



도면 5



(19) Korea Intellectual Property Office (KR)

(12) Open Patent Official Report (A)

(51) Int. Cl.⁷

C07F 15/00

(11) Publication No 2003-0022831

(43) Publication Date 17/03/2003

(21) Application Number 10-2003-0006507

(22) Application Date 03/02/2003

(71) Applicant J. H . Kyuen

K. S. JUENG

W. H. SON

(72) Inventor J. H . Kyuen

K. S. JUENG

W. H. SON

S. S. PARK

H. S. JEUNG

Inspection Demand :
Existing

(54) The free-solvent synthesis method metal with free-metal phthalocyanine by using microwave energy

Summary

This is invention about the synthesis method metal with non-metal phthalocyanine by using microwave energy in the free-solvent. Making a phyhalocyanine compound in the free-solvent by using a microwave, there is no the existing unnecessary solvent recovery and refining process and the efficiency of reaction increase. Accordingly, high-purity metal and non-metal phyhalocyanine are gained more than the solvent synthesis method by using the existing conventional heat-source type and having uniform and tiny particles, it is very profitable that the next-handling manufacturing process is reduced.

Representative Figure

figure 2

Index word

Free-solvent, microwave, metal phthalocyanine, non-metal phyhalocyanine, purity process

A detailed statement

The simple description of a sketch

Picture 1. is the structural formula of metal, non-metal phthalocyanine.

Picture 2. is experimental sequence of solvent and free-solvent synthesis method.

Picture 3. is free-solvent synthesis equipment using microwave.

Picture 4. is XRD graph of phthalocyanine synthesized for 2hrs. under 160~230°C. in the conventional type solvent and microwave free-solvent.

Picture 5. is the electron microscope pic. Of phthalocyanine synthesized for 2hrs. under 170°C. in the conventional type solvent and microwave free-solvent.

Table 1. is the gaining ratio and purity of phthalocyanine synthesized for 2hrs. under 160~230°C. in the conventional type solvent and microwave free-solvent

Table 2. is the diameter and distribution of phthalocyanine synthesized for 2hrs. under 160~230°C. in the conventional type solvent and microwave free-solvent.

Table 3. is the synthesis possibility examination of high gaining ratio metal and free-metal phthalocyanine, reacting for 2hrs. under 200°C. in the microwave free-solvent.

The detailed description of invention

Invention Objective

The invention technology and the traditional technology of the sphere

This is invention about the synthesis method metal with non-metal phthalocyanine by using microwave energy in the free-solvent

Phthalocyanine is high stability, optical and electronic properties for specific chemical structure. Phthalocyanine is applied to the field of a dye, a cosmetics, a paints, a chemical sensor, a electro-coloring display, a photoelectric pressure cell, a radiator, a catalyst, a optical disc.

Generally, metal and free-metal phyhalocyanine are gained after the origin substances of phthalamide, 1,3-diaminoisindol, 1,2-dicyanobonzone are reacts with a urea, nitrogen, metal-indigo and a react catalyst over 180°C. in a non-active solvent.

The structure formula of phthalocyanine is shown on pic 1. M is designated a metal or free-metal as a copper, a Nikel, a cobalt, a manganese, a Aluminium, a tartar, a wax, a titanium, Rubidium, Terbium, Cerium, Lanthanum, a zinc or hydrogen.

A microwave is a electromagnetic wave of 0.01~1m wave length and has the properties like rapid heating, optional heating and volumetric heating. In the microwave synthesis and resolution reaction, a synthesis/resolution are promoted because a microwave's heating effect(heat transfer and catalyst's active phenomenon), chemical effect(polarizing phenomenon), mechanic effect(agitating phenomenon) and the improved mass transfer effect.

As the synthesis of a metal/free-metal phthalocyanine used a conventional heat source is possible to be high the react efficiency by decreasing the usage of a unnecessary solvent and to react pro-environmentally, a lot of study was progressed but, those study are no used commercially for the uniformed heat-transfer into the reactor's inside and difficulty of substances' uniformed mixing.

The invention to achieve technical subject

This invention is using microwave energy to solve the above problem in place of the solvent synthesis used the existing conventional heat source. Using microwave energy, metal/free-metal phthalocyanine is produced in the free-solvent and offer the free-solvent synthesis method of metal/free-solvent phthalocyanine having improved manufacture process and physical property.(pic 2)

Precisely, reducing a unnecessary solvent's usage, it is possible to synthesize pro-environmental pury metal and free-metal phthalocyanine on high gaining ra^{to}n. As those phthalocyanine have a uniformed particle size and limited particle distribution and the next treatment manufacture process is reduced, they are profitable to product industrially.

The composition and function of invention

To describe this invention in detail as bellow:

This invention is used microwave energy as heat source and metal/free-metal phthalocyanine are produced in free-solvent.

The orgin substances are anhydrous-phthalic acid(or . 1,3-diaminoisindol, 1,2-dicyanobenzene, free-metal

phthalocyanine), a urea, a nitrogen, acetic-metal, alkyl-metal or alkoxy-metal as a metal base. A react catalyst are Ammonium molybdate, DBU, or DBN.

A equipment for microwave free-solvent synthesis was manufactured a equipment of the performance of a cycle as 2.45GHz, output-power a 700W. To uniform the microwave of vessel inside, the mode stirrer was installed and to measure/control the exact substances' temperature, a K-type stainless thermocouple and PID-type temp controller were installed. As separating three-opened Pyrex vessel was isolated to go heat efficiency up by a glass-fiber, it was located the center of microwave vessel. Three holes of 1cm diameter were made on the vessel's upper part and a thermocouple, a condenser and a agitating bar was installed. The interposition part was sealed by the Tefron.(pic 3.)

As uniformly agitating the substance in the microwave free-solvent synthesis equipment, approximately 2~20°C/min, heated it till 120°C. Over 120°C, approximately 0.25~10°C/min, heated it till 130~250°C.

Substance was agitated for 0.25~10hrs under each temperature, metal/free-metal phthalocyanine were synthesized. Afterward, to remove dis-substances, those phthalocyanine were put in 3% sulphuric acid solⁿ, treated on 85°C, for 1hr and.

In 1% sodium hydroxide, metal/free-metal phthalocyanine treated acid were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown, those phthalocyanine was dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

Pic 1 was shown the react gain ratio and the purity of Copper-phthalocyanine reacting on 160~230°C, for 2hrs by microwave free-solvent synthesis method. As the gain ratio and the purity of phthalocyanine synthesized by microwave free-solvent were compared with the existing conventional solvent synthesis method, were almost the same.

[Table 1]

Temp. (°C)	Conventional solvent synthesis		Microwave solvent synthesis	
	Gain ratio (%)	Purity (%)	Gain ratio (%)	Purity (%)
160	55.34	90	69.29	93
170	80.28	95	73.45	95
180	83.18	95	75.60	96
190	81.32	95	76.58	96
200	81.29	96	81.25	97
210	-	-	81.81	97
220	-	-	82.27	97
230	-	-	81.35	97

Pic 4. is shown the XRD(X-ray diffraction) of copper-phthalocyanine, reacting on 160~230°C, 2hrs by synthesizing microwave free-solvent. As the peak of copper-phthalocyanine synthesized by microwave free-solvent were compared with the existing conventional solvent synthesis method, were almost the same.

Pic 5. is shown the electronic microscope's picture of copper-phthalocyanine, reacting on 170°C, 2hrs by synthesizing microwave free-solvent. As the crystal form of copper-phthalocyanine synthesized by microwave free-solvent were compared with the needle shaped existing solvent synthesis method, were close to a oval form.

Table 6. is shown the particle's diameter and distribution of copper-phthalocyanine, reacting on 160~230°C, 2hrs by synthesizing microwave free-solvent. As the particle diameter of copper-phthalocyanine synthesized by microwave free-solvent were compared with the needle shaped existing solvent synthesis method, were uniformed and showed the limited distribution.

[Table 2]

Method	Convention solvent type (°C)					Microwave free-solvent type (°C)							
	160	170	180	190	200	160	170	180	190	200	210	220	230
mv (μm)	25.8	11.6	25.7	10.8	17.9	1.7	2.1	2.3	2.9	2.5	2.5	2.2	2.6
SD (μm)	25.30	10.6	25.1	8.2	10.2	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
d10 (μm)	0.7	0.8	0.9	0.7	0.8	0.5	0.9	0.9	0.9	0.6	0.9	0.7	0.9
d50 (μm)	4.0	3.4	6.5	3.4	3.6	1.6	2.1	2.2	2.9	2.5	2.2	2.1	2.2
d90 (μm)	87.3	37.6	72.6	30.2	38.8	6.8	4.6	5.8	10.8	11.1	7.2	7.0	13.7

주) mv = Mean Value, SD = Standard Deviation

Pic 3. is shown the synthetic possibility of the high gain ratio metal/free-metal phthalocyanine, reacting on 180°C, 2hrs by synthesizing microwave free-solvent. Precisely, the metal/free-metal phthalocyanine synthesized by microwave free/solvent were gained high efficiency ration.

[Table 3]

Metal	Cu	Ti	Fe	Co	Al	Mn	Sn	Ni	H
Synthesis	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0	0	◎

◎ : High gain ratio, 0 : comparative gain ration

At the below, this invention is described more in detail through the experiment but it is not set limit by this case.

Experiment case 1

Using microwave energy, agitating the substances with anhydrous-phthalic acid 42g, a urea 49g, copper chloride 7g, Ammonium molybdate 0.1g in a free-solvent on 130~250°C, 0.25~15hrs, copper-phthalocyanine was synthesized. Afterwards, copper-phthalocyanine was put in 3% sulphuric acid solution and treated with acid on 85°C, 1hr. In 1% sodium hydroxide, copper-phthalocyanine treated acid were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown, copper-phthalocyanine was dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

Experiment case 2

Using microwave energy, agitating the substances with 1,3-diaminoisindol 36.3g, Titaniumbutylamide 21.3g in a free-solvent on 130~250°C, 0.25~15hrs, Titanium-oxide phthalocyanine was synthesized. Afterwards, Titanium-oxide phthalocyanine was put in 3% sulphuric acid solution and treated with acid on 85°C, 1hr. In 1% sodium hydroxide, Titanium-oxide phthalocyanine treated acid were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown, Titanium-oxide phthalocyanine was dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

Experiment case 3

Using microwave energy, agitating the substances with 1,2-dicyanobenzene 21.4g, DBU 25.4g in a free-solvent on 130~250°C, 0.25~15hrs, free-metal phthalocyanine was synthesized. Afterwards, free-metal phthalocyanine was put in 3% sulphuric acid solution and treated with acid on 85°C, 1hr. In 1% sodium hydroxide, free-metal t phthalocyanine reated acid were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown, free-metal w phthalocyanine as dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

Experiment case 4

Using microwave energy, agitating the substances with anhydrous-phthalic acid 24.7g, urea 10g, copper

chloride, Titanium chloride, Iron chloride, Cobalt chloride, Aluminum chloride, Manganese chloride, Tartar-chloride, Nickel chloride in a free-solvent on 130~250°C, 0.25~15hrs, metal phthalocyanine was synthesized. Afterwards, metal phthalocyanine was put in 3% sulphuric acid solution and treated with acid on 85°C, 1hr. In 1% sodium hydroxide, metal phthalocyanine treated acid were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown, metal phthalocyanine was dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

Comparative case 1

In experiment case 1, it was practiced same as experiment case 1. except a conventional heat source in the solvent.

Comparative case 2

In experiment case 2, it was practiced same as experiment case 2. except a conventional heat source in the solvent.

Comparative case 3

In experiment case 3, it was practiced same as experiment case 3. except a conventional heat source in the solvent.

The invention's effectiveness

This is invention about the synthesis method metal with non-metal phthalocyanine by using microwave energy in the free-solvent. Making a phthalocyanine compound in the free-solvent by using a microwave, there is no the existing unnecessary solvent recovery and refining process and the efficiency of reaction increase. Accordingly, high-purity metal and non-metal phthalocyanine are gained more than the solvent synthesis method by using the existing conventional heat-source type and having uniform and tiny particles, it is very profitable that the next-handling manufacturing process is reduced

(57) Application range

Application clause 1 .

The free-solvent synthesis method of metal/free-metal phthalocyanine by using a microwave energy.

Application clause 2 .

In addition to clause 1., the synthesis method a metal and free-metal with copper, a Nickel, a cobalt, a manganese, a Aluminium, a palladium, a tartar, a wax, a titanium, Rubidium, Terbium, Cerium, Lanthanum, a zinc or hydrogen.

Application clause 3 .

In addition to clause 1., the synthesis method being the organic substances as anhydrous-phthalic acid, phthalic-amide, 1,3-diaminobenzene, 1,2-dicyanobenzene or metal-free phthalocyanine, urea or nitrate, metal source is acetic-metal or alkyl-metal and the react catalyst as Ammonium molybdate, DBU, or DBN.

Application clause 4 .

In addition to clause 1., the synthesis method a synthetic interval time is 0.25~15hrs.

Application clause 5 .

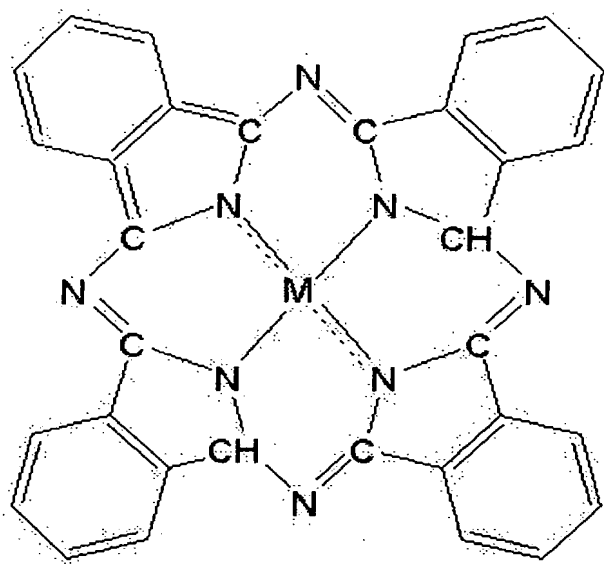
In addition to clause 1., the synthesis method a synthetic interval temperature is 130~250°C.

Application clause 6 .

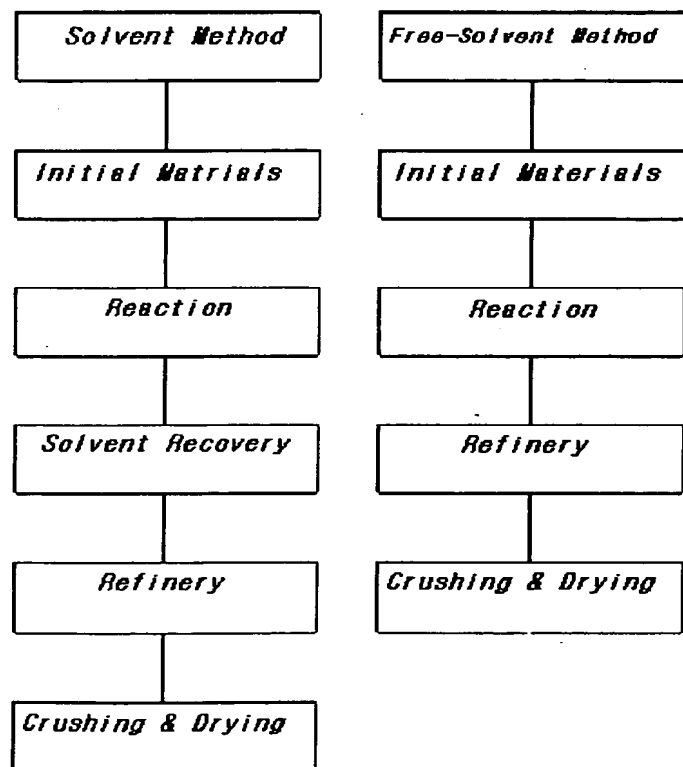
In addition to clause 1., the synthesis method a microwave's output power is 100W~20KW.

Picture

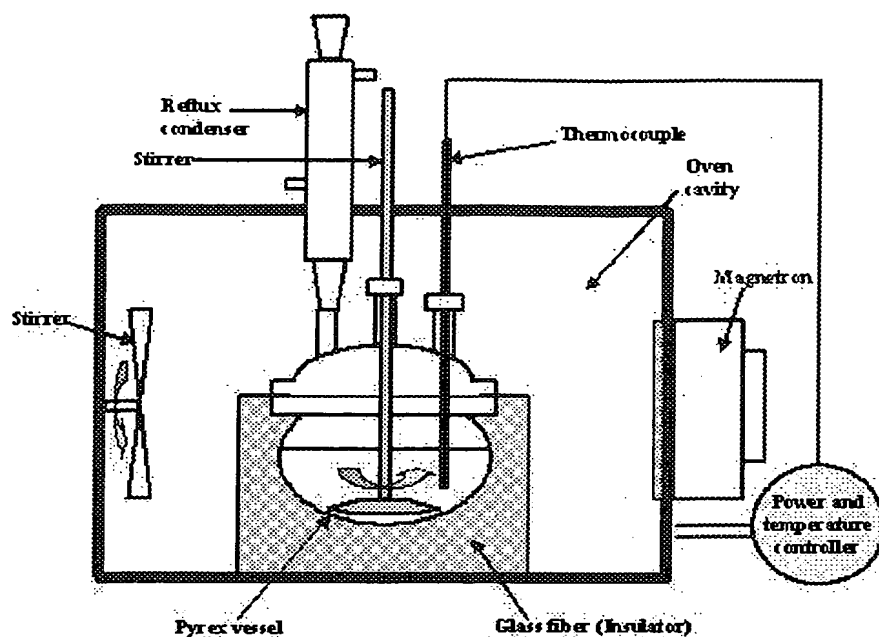
Picture1



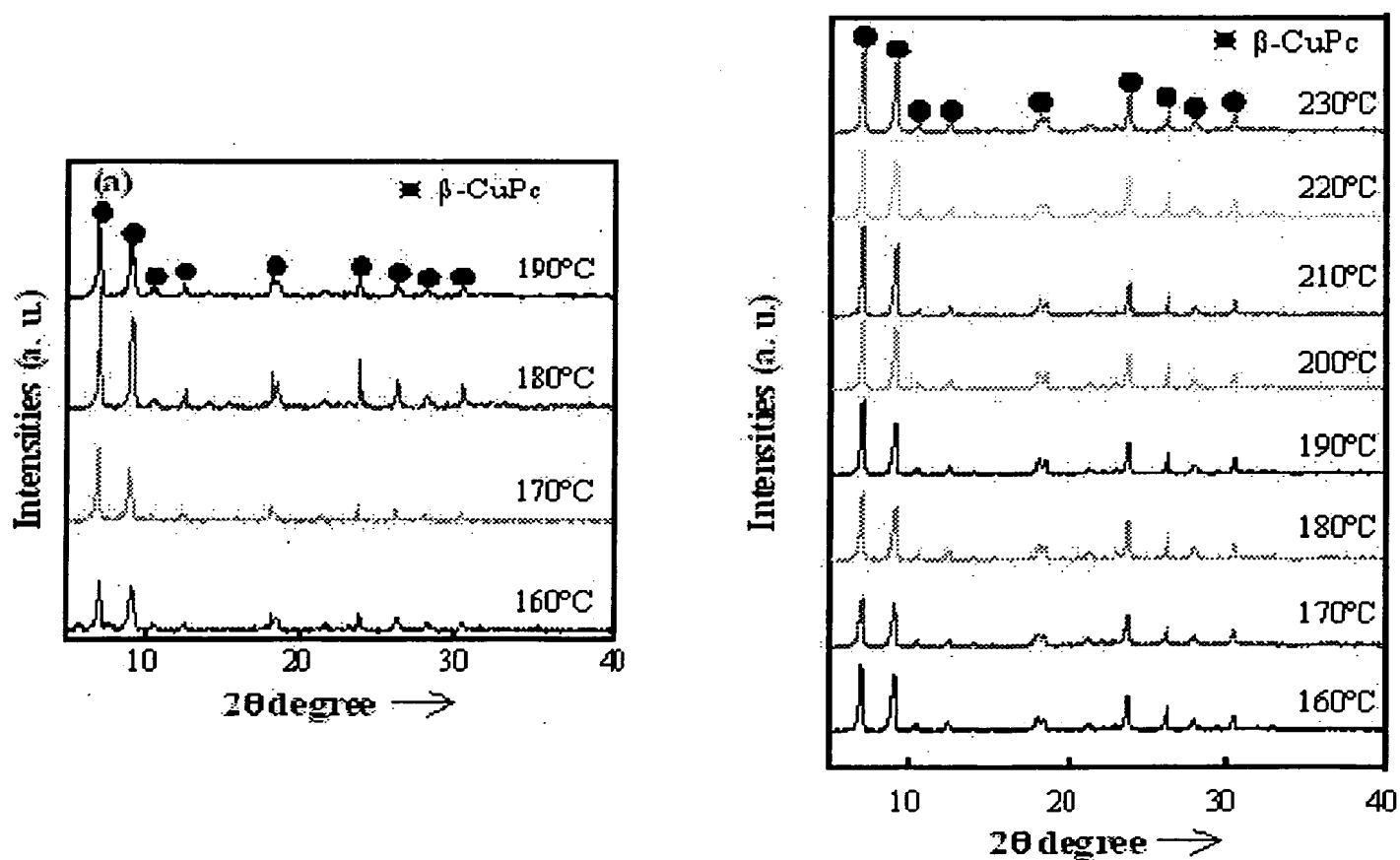
Picture2



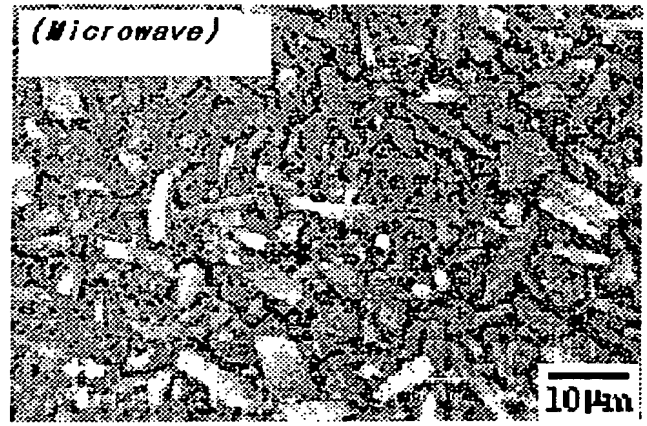
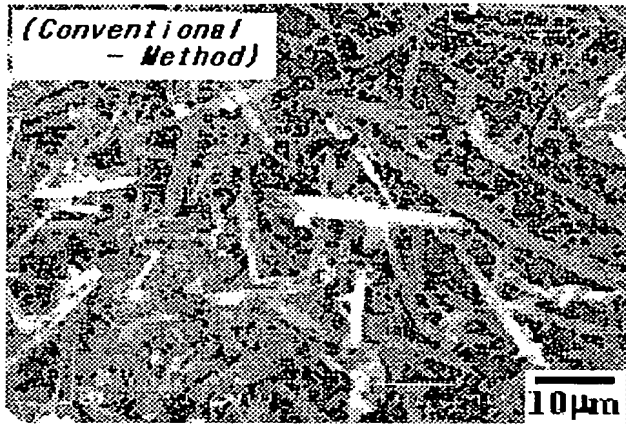
Picture3



Picture4



Picture5



6/9 DWPX - (C) Thomson Derwent- image

CPIM Thomson Derwent

AN - 2003-511269 [48]

XA - C2003-136779

TI - Process for synthesis of metallic and nonmetallic phthalocyanine in the absence of solvent using microwave energy

DC - E12 E13

PA - (JUNG/) JUNG K S

- (KWON/) KWON J H

- (PARK/) PARK S S

IN - JUNG HS; JUNG KS; KWON JH; PARK SS; SHIN JS

NP - 1

NC - 1

PN - KR2003022831 A 20030317 DW2003-48 C07F-015/00 1p *

AP: 2003KR-0006507 20030203

PR - 2003KR-0006507 20030203

IC - C07F-015/00

AB - KR2003022831 A

NOVELTY - A process for synthesis of metallic and nonmetallic phthalocyanine in the absence of solvent using microwave energy is provided, thereby high purity metallic and nonmetallic phthalocyanine can be synthesized in higher yield without solvent recovering process and purifying process.

- DETAILED DESCRIPTION - The process for synthesis of metallic and nonmetallic phthalocyanine in the absence of solvent using microwave energy comprises the steps of: mixing anhydrous phthalic acid, phthalimide, 1,3-diimino isoindoline, 1,2-dicyanobenzene or non-metallic phthalocyanine, urea or nitrogen, and metal chloride, alkyl metal or alkoxy metal as a metal source using a catalyst; and heating the mixture to 130 to 250deg. C for 0.25 to 15 hours using microwave energy to synthesize metallic and nonmetallic phthalocyanine, wherein the catalyst is selected from ammonium molybdate, DBU, or DBN; the metal and non-metal are copper, iron, nickel, cobalt, manganese, aluminum, palladium, tin, lead, titanium, rubidium, terbium, cerium, lanthanum, zinc or hydrogen; and the output of the microwave energy is 100W to 20KW. (Dwg.1/10)

MC - CPI: E05-F E05-L E05-M E05-N E05-P E06-D18

UP - 2003-48

UP4 - 2003-07

Search Strategy
(Patent No.)(KR 2003022831)

142:156158

Process for synthesis of metallic and nonmetallic phthalocyanine in the absence of solvent using microwave energy.

Jung, Hyeon Seok; Jung, Ki Suck; Kwon, Jong Ho; Park, Seong Soo; Shin, Jun Sik (S. Korea). Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo KR 2003022831 A 17 Mar 2003, No pp. given (Korean). (Korea, Republic Of). CODEN: KRXXA7.

CLASS: ICM: C07F015-00. APPLICATION: KR 2003-6507 3 Feb 2003.

DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 29 (Organometallic and Organometalloidal Compounds)

A process for synthesis of metallic and nonmetallic phthalocyanine in the absence of solvent using microwave energy is provided, thereby high purity metallic and nonmetallic phthalocyanine can be synthesized in higher yield without solvent recovering process and purifying process. The process for synthesis of metallic and nonmetallic phthalocyanine in the absence of solvent using microwave energy comprises the steps of: mixing anhyd. phthalic acid, phthalimide, 1,3-diimino isoindoline, 1,2-dicyanobenzene or non-metallic phthalocyanine, urea or nitrogen, and metal chloride, alkyl metal or alkoxy metal as a metal source using a catalyst; and heating the mixt. to 130 to 250° for 0.25 to 15 h using microwave energy to synthesize metallic and nonmetallic phthalocyanine, wherein the catalyst is selected from ammonium molybdate, DBU, or DBN; the metal and non-metal are copper, iron, nickel, cobalt, manganese, aluminum, palladium, tin, lead, titanium, rubidium, terbium, cerium, lanthanum, zinc or hydrogen; and the output of the microwave energy is 100 W to 20 KW.

Keywords

metallic nonmetallic phthalocyanine prepn microwave irradiation

Index Entries

Microwave

irradiation; preparation of metallic and nonmetallic phthalocyanine by microwave irradiation.

57-13-6, reactions

85-41-6

88-99-3, reactions

91-15-6

574-93-6

3468-11-9

preparation of metallic and nonmetallic phthalocyanine by microwave irradiation.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.